

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-327625

(43) 公開日 平成8年(1996)12月13日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I           | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|---------------|--------|
| G 0 1 N 33/20             |      |        | G 0 1 N 33/20 | H      |
| 25/02                     |      |        | 25/02         | Z      |
| 31/00                     |      |        | 31/00         | P      |
|                           |      |        |               | N      |

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-138293

(22) 出願日 平成7年(1995)6月5日

(71) 出願人 000006855

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 小野 昭紘

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日

本製鐵株式会社先端技術研究所内

(72) 発明者 早川 泰弘

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日

本製鐵株式会社先端技術研究所内

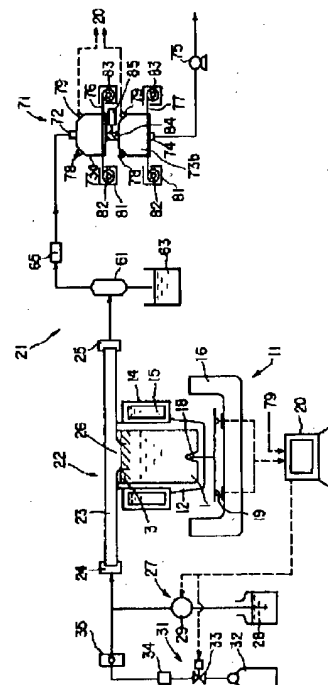
(74) 代理人 弁理士 矢暮 知之 (外1名)

(54) 【発明の名称】 金属試料中の炭素、硫黄および磷の分析方法、ならびにその装置

(57) 【要約】

【目的】 金属試料中の炭素、硫黄および磷を、効率よくかつ短時間で定量することができる分析方法およびその装置を提供する。

【構成】 耐火容器12に採取した熔融金属1について温度の経時変化を測定し、温度の経時変化から求めた凝固点に基づいて熔融金属1中の炭素を定量する。引き続いて、熔融金属1の表面凝固面に還元性の酸を供給して水素化物ガスを発生させ、水素化物ガスをキャリアーガスによって水素化物ガス定量装置71に搬送し、水素化物ガス定量装置71で前記水素化物ガスをH<sub>2</sub>S検出用試験紙76およびPH<sub>3</sub>検出用試験紙77に順次接触させて試験紙を発色させ、その発色強度を測定して金属試料中の硫黄および磷を定量する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐火容器に採取した熔融金属について温度の経時変化を測定し、温度の経時変化から求めた凝固点に基づいて熔融金属中の炭素を定量し、引き続き熔融金属の表層凝固面に還元性の酸を供給して水素化物ガスを発生させ、水素化物ガスをキャリアガスによって水素化物ガス定量装置に搬送し、水素化物ガス定量装置で前記水素化物ガスを $H_2S$ 検出用試験紙および $PH_3$ 検出用試験紙に順次接触させて試験紙を発色させ、その発色強度を測定して金属試料中の硫黄および燐を定量することを特徴とする金属試料中の炭素、硫黄および燐の分析方法。

【請求項2】 耐火容器に採取した熔融金属について温度の経時変化を測定し、温度の経時変化から求めた凝固点に基づいて熔融金属中の炭素を定量し、引き続き熔融金属の表層凝固面に電解液を供給し、表層凝固面に電気分解して水素化物ガスを発生させ、水素化物ガスをキャリアガスによって水素化物ガス定量装置に搬送し、水素化物ガス定量装置で前記水素化物ガスを $H_2S$ 検出用試験紙および $PH_3$ 検出用試験紙に順次接触させて試験紙を発色させ、その発色強度を測定して金属試料中の硫黄および燐を定量することを特徴とする金属試料中の炭素、硫黄および燐の分析方法。

【請求項3】 水素化物ガスを $H_2S$ 検出用試験紙に接触させたのちに、一定温度に保たれた活性炭カラム内を通過させて水素化物ガス中の $AsH_3$ を除去し、次いで $PH_3$ 検出用試験紙に接触させる請求項1または2記載の金属試料中の炭素、硫黄および燐の分析方法。

【請求項4】 請求項1記載の分析方法を実施する装置であって、耐火容器に着脱可能に取り付けられた耐火容器水冷装置を備えるとともに、耐火容器の頂部開口部に載置されて酸供給枝管が熔融金属に浸漬され、出口側が水素化物ガス定量装置に接続されたガラス製水素化物ガス採取管と、水素化物ガス採取管の入口側に接続された酸供給装置およびキャリアガス供給装置とからなる水素化物ガス発生装置を備えていることを特徴とする金属試料中の炭素、硫黄および燐の分析装置。

【請求項5】 請求項2記載の分析方法を実施する装置であって、耐火容器に着脱可能に取り付けられた耐火容器水冷装置を備えるとともに、表層凝固面に載置されて電解室を形成し、出口側が水素化物ガス定量装置に接続された電解セルと、電解セルの頂部および底部にそれぞれ配置された電極と、それに接続した定電位・定電流電解装置、さらに電解セル入口側にそれぞれ接続された電解液供給装置およびキャリアガス供給装置とからなる水素化物ガス発生装置とを備えていることを特徴とする金属試料中の炭素、硫黄および燐の分析装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、金属試料中に含有さ

れる微量の炭素、硫黄および燐を迅速に定量することができる炭素、硫黄および燐の分析方法およびその装置に関する。

【0002】 この発明は、製鉄業やその他の金属精錬業などにおける製造工程管理や品質管理分析の分野で利用される。

## 【0003】

【従来の技術】 製鋼プロセスなどの操業管理には、可能な限り迅速に成分含有率を分析して把握し、その結果によって操業上の対応処理をとる必要がある。たとえば、製鋼プロセスでは試料採取から分析結果が得られるまでの時間は、通常5ないし6分である。また、製品の検定にも迅速な分析が必要である。分析対象成分の中でも炭素、硫黄および燐については、特に製鉄において品質を決定する上で重要である。

【0004】 金属試料中の炭素を定量する方法として、熱分析炭素定量法が知られている。この方法は、熔融金属たとえば溶鋼の温度の経時変化を測定して凝固点を求め、凝固点から炭素量を求める。この方法は、試料調製のために試料の切削、研磨、粉碎などの作業を必要としないので、比較的短時間で炭素の定量が可能である。したがって、熱分析炭素定量法は製造工程管理や品質管理分析に適している。

【0005】 金属試料中の硫黄および燐の定量方法について、発明者たちは高感度で迅速性に優れた分析方法として、「金属試料中の燐および硫黄の分析方法およびその装置」（特開平5-10938号）、「金属試料中の微量の燐および硫黄の分析方法およびその装置」（特開平5-34291号）、さらに「金属試料中の硫黄および燐の同時分析方法およびその装置」（特開平6-186221号）を提案した。これらの方法では、ガス分析装置として硫黄および燐の水素化物ガスを高感度に検出することができる試験紙光電光度法（反射光度測定法）を採用している。すなわち、電解あるいは還元力を有する酸との反応により試料中の硫黄および燐を水素化物ガスとして発生させ、この発生ガスを $H_2S$ 検出用試験紙、および $PH_3$ 検出用試験紙に順次接触させ、その発色強度を測定して硫黄および燐を定量する。この方法により、ppmレベルまでの硫黄および燐を迅速に定量することが可能となった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従来、熱分析法による炭素の定量と、試験紙光電光度法による硫黄および燐の定量とはそれぞれ独立した工程で行われていた。また、試験紙光電光度法では、ディスク状の固体試料を調製しなければならなかった。したがって、炭素、硫黄および燐の定量分析するために、多くの作業と長い時間とを要していた。

【0007】 この発明は、金属試料中の炭素、硫黄および燐を、効率よくかつ短時間で定量することができる分

析方法およびその装置を提供しようとするものである。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】第1の発明の金属試料中の炭素、硫黄および燐の分析方法は、耐火容器に採取した熔融金属について温度の経時変化を測定し、温度の経時変化から求めた凝固点に基づいて熔融金属中の炭素を定量する。引き続いて、熔融金属の表層凝固面に還元性の酸を供給して水素化物ガスを発生させ、水素化物ガスをキャリアーガスによって水素化物ガス定量装置に搬送し、水素化物ガス定量装置で前記水素化物ガスをH<sub>2</sub>S検出用試験紙およびPH<sub>3</sub>検出用試験紙に接触させて試験紙を発色させ、その発色強度を測定して金属試料中の硫黄および燐を定量する。

【0009】第2の発明の金属試料中の炭素、硫黄および燐の分析方法は、耐火容器に採取した熔融金属について温度の経時変化を測定し、温度の経時変化から求めた凝固点に基づいて熔融金属中の炭素を定量する。引き続いて、熔融金属の表層凝固面に電解液を供給し、表層凝固面を電気分解して水素化物ガスを発生させ、水素化物ガスをキャリアーガスによって水素化物ガス定量装置に搬送し、水素化物ガス定量装置で前記水素化物ガスをH<sub>2</sub>S検出用試験紙およびPH<sub>3</sub>検出用試験紙に順次接触させて試験紙を発色させ、その発色強度を測定して金属試料中の硫黄および燐を定量する。

【0010】熔融金属の温度の経時変化から炭素を定量するには、温度計測データに基づいて計測用コンピュータにより求める。計測用コンピュータには、炭素定量プログラムがあらかじめ保存されている。

【0011】熔融金属の表層部が凝固し、表層部の温度が100℃以下に下がった時点で、硫黄および燐の定量分析を開始する。分析時間を短縮するために、炭素の定量分析が終了したのち直ちに、耐火容器を水冷あるいは空冷などで強制的に冷却することが望ましい。水素化物ガスを発生させるための、還元性酸としては塩酸が適しており、また電解液として塩酸、または塩酸+硫酸が適している。キャリアーガスとしては、アルゴン、ヘリウムまたは窒素ガスを用いる。

【0012】H<sub>2</sub>S検出用試験紙およびPH<sub>3</sub>検出用試験紙は、それぞれH<sub>2</sub>SおよびPH<sub>3</sub>と化学反応して発色する試薬、たとえば酢酸鉛および硝酸銀を含浸させた幅2cm程度のテープ状になった市販品が利用できる。試験紙の走行速度はガス発生量に合わせて適宜調整し、連続測定ならば1～10cm/min、間欠走行ならば10～60秒/1測定程度が適当である。両試験紙はそれぞれ100ppm程度以下の微量のH<sub>2</sub>SおよびPH<sub>3</sub>ならばその全量を検出することができる。

【0013】水素化物ガス定量装置に搬送されたこれらのガスは、まずH<sub>2</sub>S検出用試験紙を通過する。100ppm程度以下の微量のH<sub>2</sub>Sならばその全量がH<sub>2</sub>S検出用試験紙に含浸された試薬と反応して消費される。P

H<sub>3</sub>はH<sub>2</sub>S検出用試験紙とは全く反応せず、H<sub>2</sub>S検出用試験紙を通過する。H<sub>2</sub>S検出用試験紙を通過したガスは、PH<sub>3</sub>検出用試験紙を通過する。H<sub>2</sub>Sはすでにガス中には存在していないので、PH<sub>3</sub>検出用試験紙に含浸された試薬と反応するのはPH<sub>3</sub>のみであり、H<sub>2</sub>Sの影響を受けることはない。

【0014】上記のように発色した試験紙の発色強度を検出することで、ガス濃度を測定することができる。発色した試験紙の発色強度を測定するには、それぞれの試験紙のガス接触面あるいはガス流入面の発色部分を単一波長のランプにより照射し、フォトダイオードなどで反射光の強度を測定する。H<sub>2</sub>S検出用試験紙およびPH<sub>3</sub>検出用試験紙ともにその発色は、555nm程度の同一波長で検出することが可能である。硫黄および燐含有率と発色強度（反射光強度）との関係を示す検量線を実験によりあらかじめ求めておくことで、反射光強度に基づいた燐および硫黄の定量を行うことができる。

【0015】さらに、水素化物ガスをH<sub>2</sub>S検出用試験紙に接触させたのちに、一定温度に保たれた活性炭カラム内を通過させて水素化物ガス中のAsH<sub>3</sub>を除去し、次いでPH<sub>3</sub>検出用試験紙に接触させることが望ましい。AsH<sub>3</sub>の除去により、燐の定量時にAsH<sub>3</sub>による誤差を防ぐことができる。活性炭カラムの温度は、100～200℃の範囲内で一定に保つ。

【0016】第1の発明の分析方法を実施する装置は、耐火容器に着脱可能に取り付けられた耐火容器水冷装置を備えるとともに、耐火容器の頂部開口部に載置されて酸供給枝管が熔融金属に浸漬され、出口側が水素化物ガス定量装置に接続されたガラス製水素化物ガス採取管と、水素化物ガス採取管の入口側にそれぞれ接続された酸供給装置およびキャリアーガス供給装置とからなる水素化物ガス発生装置を備えている。

【0017】耐火容器水冷装置は冷却水路を備えており、耐火容器胴部に着脱可能に取り付けられる。冷却水路に供給された冷却水は、ポンプで冷却水路を強制的に循環または貫流される。水素化物ガス採取管は耐火容器に載置された状態で水平に延びており、その中央に下方に開口する酸供給枝管が設けられている。酸供給枝管の先端部は、耐火容器中の熔融金属に浸漬されるようになっており、熔融金属の熱で熔融する。熔融金属が凝固すると、酸供給枝管の先端部は凝固部に融着し、水素化物ガス採取管はシールされる。酸供給装置は、たとえば塩酸などを収容したタンク、ポンプなどから構成される。キャリアーガス供給装置は、たとえば窒素ガスボンベ、止め弁、調圧器、流量計などから構成される。

【0018】第2発明の分析方法を実施する装置は、耐火容器に着脱可能に取り付けられた耐火容器水冷装置を備えるとともに、表層凝固面に載置されて電解室を形成し、出口側が水素化物ガス定量装置に接続された電解セルと、電解セルの頂部および底部にそれぞれ配置された

5

電極と、それに接続した定電位・定電流電解装置、さらに電解セル入口側に接続された電解液供給装置およびキャリアガス供給装置とからなる水素化ガス発生装置とを備えている。

【0019】耐火容器水冷装置、電解液供給装置、およびキャリアガス供給装置は、上記分析装置のものと同様に構成される。電解セルは底部に耐熱材料、たとえば弗素樹脂またはシリコンゴム製のガスケットが取り付けられている。このガスケットは、溶融金属の表層凝固面と電解セル底部との間をシールする。電解セルの頂部には負極が、底部には正極がそれぞれ接続されている。

【0020】水素化物ガス定量装置は、 $H_2$  S試験紙光電光度定量装置、および $PH_3$ 試験紙光電光度定量装置が搬送ガスの流路中に上流側から順次配置される。 $H_2$  S試験紙光電光度定量装置は、連続的または間欠的に走行する $H_2$  S検出用試験紙を備えており、搬送ガスが試験紙の上面から下面方向へ通過する。 $PH_3$ 試験紙光電光度定量装置は、連続的または間欠的に走行する $PH_3$ 検出用試験紙を備えており、搬送ガスが試験紙の上面から下面方向へ通過する。

【0021】

【作用】この発明では、炭素、硫黄および燐の定量分析を連続的に行う。また、溶融金属が保有していた熱を利用することにより、試料加熱機構を設けることなく、酸による還元反応または電気分解が促進される。このため、短時間で炭素、硫黄および燐の定量分析を行うことができ、作業能率が著しく向上する。

【0022】

【実施例】溶鋼中の炭素、硫黄および燐の定量分析を例として、この発明の分析方法および装置の実施例を説明する。

【0023】図1は、第1の発明の方法を実施する分析装置の一例を示す装置構成図である。

【0024】分析装置は、主として炭素分析装置11、および硫黄・燐分析装置21から構成されている。

【0025】炭素分析装置11は、耐火容器12および耐火容器水冷装置14を備えている。耐火容器12はアルミナ等の耐火物で作られており、上方に開口する円筒状の胴部からなっている。耐火容器水冷装置14は環状の冷却水路15を備えており、耐火容器胴部に着脱可能に取り付けられる。冷却水路15にはポンプ（図示しない）で冷却水が供給され、冷却水は冷却水路15を循環する。耐火容器12の下方に測定台16が配置されている。また、耐火容器12の底部に熱電対18が埋め込まれており、熱電対18は接点19を介して計測用コンピュータ20に接続されている。

【0026】硫黄・燐分析装置21は、主として水素化物ガス発生装置22および水素化物ガス定量装置71とからなっている。

【0027】水素化物ガス発生装置22は、水素化物ガ

6

ス採取管23、酸供給装置27、およびキャリアガス供給装置31とから構成されている。水素化物ガス採取管23は耐火容器12に載置された状態で水平に延びており、その中央に下方に開口する酸供給枝管26が設けられている。水素化物ガス採取管23を耐火容器12に載置したときに、酸供給枝管26の先端部は耐火容器12中の溶融金属1に浸漬される。水素化物ガス採取管23は石英ガラスで作られているので、酸供給枝管26の先端部は溶融金属1の熱で溶融する。溶融金属1が凝固すると、酸供給枝管26の先端部は凝固部3に融着し、水素化物ガス採取管23はシールされる。水素化物ガス採取管23の入口側24に酸供給装置27およびキャリアガス供給装置31が、出口側25に水素化物ガス定量装置71がそれぞれ接続されている。酸供給装置27は、塩酸を収容する塩酸タンク28とポンプ29とからなっている。キャリアガス供給装置31は、窒素ボンベ32、止め弁33、調圧器34、および流量計35からなっている。

【0028】水素化物ガス発生装置22と水素化物ガス定量装置71との間に、気液分離器61およびラインフィルタ65が設けられている。気液分離器61は水素化物ガス発生装置22から搬送されてきた液体を分離し、タンク63に排出する。ラインフィルタ65は、気液分離器61で分離されたガス中の塩酸ミストを吸収剤で吸収除去する。

【0029】水素化物ガス定量装置71は、上下に配置された $H_2$  Sガス接触室73aと $PH_3$ ガス接触室73bが活性炭カラム84を介して連結されている。活性炭カラム84は、カラム温度調節装置85により一定温度に保持される。各ガス接触室73a、73bの頂部にはガス導入管72、照射ランプ78およびフォトダイオード79が取り付けられている。照射ランプ78は試験紙76、77に単色光を照射し、その反射光強度をフォトダイオード79で検出して $H_2$  Sおよび $PH_3$ 濃度を検出する。フォトダイオード79は、計測用コンピュータ20に接続されている。 $H_2$  Sガス接触室73aの底部を $H_2$  S検出用試験紙76が、また $PH_3$ ガス接触室73bの底部を $PH_3$ 検出用試験紙77がそれぞれ走行するようになっている。各ガス接触室73a、73bに配置された試験紙走行装置81は、テープ状の試験紙76、77を巻き取った巻戻しリール82、巻取りリール83およびこれらリールを回転駆動する駆動装置（図示しない）からなっている。 $PH_3$ ガス接触室73bの底部に取り付けられた吸引ノズル74から吸引ポンプ75によりガス接触室73a、73b内のガスを排出する。

【0030】ここで、上記のように構成された装置により、溶鋼中の炭素、硫黄および燐を定量分析する方法について説明する。

【0031】まず、あらかじめ耐火容器水冷装置14を取り付けた耐火容器12に溶鋼1を採取する。溶鋼1を

7

満たした耐火容器12を測定台16に載せると、自動的に熱電対18の接点19が閉じ、溶鋼1の温度が計測される。また、耐火容器12の上部には石英ガラス製の水素化物ガス採取管23を載置する。熱電対18からの温度計測データは、計測用コンピュータ20に入力される。計測用コンピュータ20は温度の経時変化から溶鋼1の凝固点を求め、次いで凝固点に基づいて溶鋼中の炭素量を求める。

【0032】炭素の定量が終わると、直ちに耐火容器水冷装置14に冷却水を供給し、耐火容器12を強制冷却する。溶鋼1の表層部が凝固し、温度が100℃まで下がると、硫黄および燐の定量分析を開始する。まず、水素化物ガス採取管23を耐火容器12の頂部に載置し、凝固部3に6Mの塩酸を10 ml/minで連続的に供給する。窒素ガスも、水素化物ガス採取管23に一定流量(50 ml/min)で供給される。塩酸により鋼中の硫黄、燐およびヒ素は還元され、 $H_2S$ 、 $PH_3$  および  $AsH_3$  が発生する。発生した水素化物ガスは、窒素ガスにより水素化物ガス定量装置71に搬送される。

【0033】水素化物ガス定量装置71では、 $H_2S$  検出用試験紙76および  $PH_3$  検出用試験紙77が一定速度(4cm/min)で連続的に送られている。窒素ガスとともに送られてきた  $H_2S$ 、 $PH_3$  および  $AsH_3$  は、まず  $H_2S$  検出用試験紙76を通過する。 $H_2S$  検出用試験紙76は  $PH_3$ 、 $AsH_3$  を全く検出せず、 $H_2S$  のみを選択的に検出し、 $H_2S$  濃度に応じて発色する。 $H_2S$  検出用試験紙76を通過したガスは、カラム温度調節装置85によって130℃に保たれた活性炭カラム84へ流入する。活性炭カラム84でガス中の  $AsH_3$  は活性炭に吸着され、そのまま保持され、ガス中に溶離することはない。一方、 $PH_3$  は活性炭に吸着されても、再び溶離する。その結果、 $PH_3$  検出用試験紙77に  $PH_3$  のみが送られる。 $PH_3$  検出用試験紙77は、 $PH_3$  濃度に応じて発色する。 $H_2S$  検出用試験紙76および  $PH_3$  検出用試験紙77上の発色部分は照射ランプ78により照射され、フォトダイオード79でその反射光強度が検出されたのち、計測用コンピュータ20で発色強度すなわち  $H_2S$  および  $PH_3$  濃度が算出される。

【0034】図2は、第2の発明の分析方法を実施する分析装置の一例を示す装置構成図である。

【0035】分析装置は、主として炭素分析装置11、および硫黄・燐分析装置21から構成されている。なお、図1に示す装置と同様の装置には同一の参照符号を付け、その説明は省略する。炭素分析装置11は上記実施例の装置と同一である。

【0036】水素化物ガス発生装置41は、表層凝固面に載置される電解セル42を備えている。電解セル42は凝固層表面に載置されて電解室43を形成する。電解セル42の頂部の蓋46にグラファイト電極48(負極)が、また底部に正極50が配置されている。グラフ

8

ァイト電極48と正極50とに、定電圧・定電流電源52が接続されている。グラファイト電極48の中心軸に沿って電解液供給孔49が貫通している。電解液供給装置55が、電解液供給孔49に接続されている。電解液供給装置55は、電解液(6M塩酸)を収容する電解液タンク56とポンプ57とからなっている。電解セル42の底部には、凝固層表面に接する弗素樹脂等の耐熱製のガスケット54が取り付けられている。正極50はガスケット54を貫通して表層凝固面に接するようになっている。電解室43の入口側44にキャリアガス供給装置31が、また出口側45に気液分離装置61およびラインフィルタ65を介して硫黄・燐分析装置71がそれぞれ接続されている。

【0037】上記装置による溶鋼中の炭素の定量分析は、前記実施例と同じである。以下、硫黄および燐の定量分析の方法について説明する。

【0038】本実施例では図1の場合と異なり、電解セル42は溶鋼1が凝固した後、凝固層3に載置される。

【0039】炭素の定量が終わると、直ちに耐火容器水冷装置14に冷却水を供給し、耐火容器12を強制冷却する。溶鋼1の表層部が凝固し、温度が100℃まで下がると、硫黄および燐の定量分析を開始する。まず、凝固層3の表面に電解セル42を載せ、電解液(6Mの塩酸)と窒素ガスを凝固部表面に連続的に供給する。このとき、正極50は凝固部表面に接しており、グラファイト電極48と正極50との間に電解電圧(1.5V)が印加される。窒素ガスは、電解室43に一定流量(5 ml/min)で供給される。凝固部(鋼)3は電気分解により水素化物ガスが発生する。水素化物ガスは、 $H_2S$ 、 $PH_3$  および  $AsH_3$  を含んでいる。発生した水素化物ガスは、窒素ガスにより水素化物ガス定量装置71に搬送される。

【0040】水素化物ガス定量装置71での硫黄および燐の定量分析は、前記実施例と同様に行われる。

【0041】上記のように構成された装置により、炭素、硫黄および燐を10分以内で定量することができた。

【0042】

【発明の効果】この発明によれば、試料調製のための切削、研磨などの作業を必要とせず、また炭素、硫黄および燐を連続して定量分析することができる。したがって、分析時間を大幅に短縮することができ、さらに省力化を図ることもできる。この結果、精練工程などに分析結果を迅速にフィードバックすることができ、従来よりもさらに正確に金属材料の製造管理あるいは品質管理を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の発明の分析方法を実施する分析装置の一例を示す装置構成図である。

【図2】第2の発明の分析方法を実施する分析装置の一

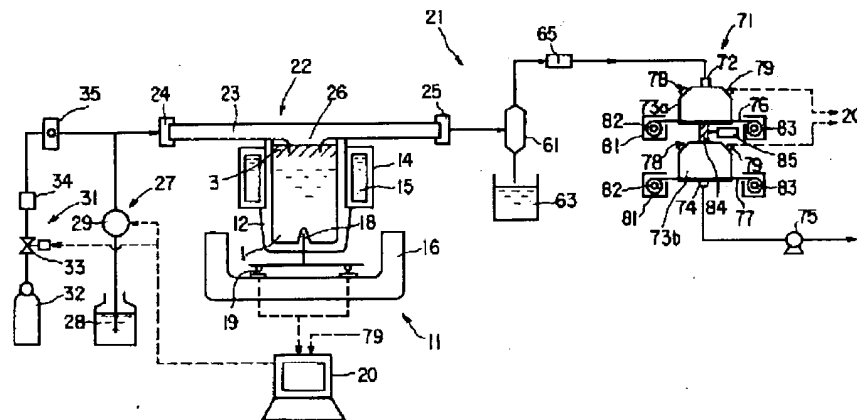
例を示す装置構成図である。

【符号の説明】

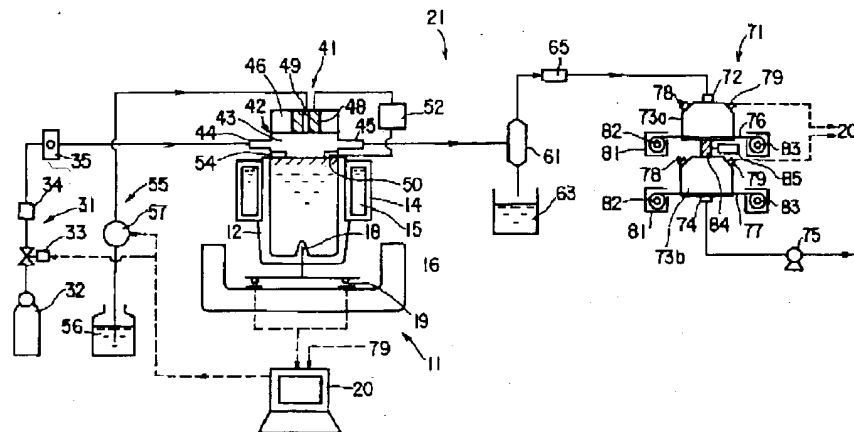
- 1 溶融金属
- 3 凝固層
- 11 炭素分析装置
- 12 耐火容器
- 14 水冷装置
- 18 熱電対
- 20 計測用コンピュータ
- 22 水素化物ガス発生装置
- 23 水素化物ガス採取管
- 26 酸供給枝管
- 27 酸供給装置
- 31 キャリアガス供給装置
- 41 水素化物ガス発生装置

- 42 電解セル
- 48 電極
- 50 電極
- 52 定電圧・定電流電源
- 61 気液分離装置
- 65 ラインフィルタ
- 71 硫黄・燐定量装置
- 73a H<sub>2</sub>Sガス接触室
- 73b H<sub>3</sub>Pガス接触室
- 76 H<sub>2</sub>S検出用試験紙
- 77 PH<sub>3</sub>検出用試験紙
- 78 照射ランプ
- 79 フォトダイオード
- 84 活性炭カラム

【図1】



【図2】



## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the analytical method of the carbon which can carry out the quantum of the carbon, sulfur, and phosphorus of the minute amount contained in a metal sample quickly, sulfur, and phosphorus, and its equipment.

[0002] This invention is used in the field of the manufacturing process management and quality control analysis in the iron industry, other metal refinement business, etc.

[0003]

[Description of the Prior Art] It is necessary to analyze and grasp component content in operation management of a steel-manufacture process etc. as quickly as possible, and to take the correspondence processing on operation by the result to it. For example, time amount until an analysis result is obtained from sampling in a steel-manufacture process is usually 5 thru/or 6 minutes. Moreover, quick analysis is required also for assay of a product. It is important when determining quality in iron manufacture about carbon, sulfur, and especially phosphorus also in the component for analysis.

[0004] It considers as the method of carrying out the quantum of the carbon in a metal sample, and thermal-analysis carbon assay is known. This method measures aging of the temperature of molten metal, for example, molten steel, asks for the congealing point, and calculates a carbon content from the congealing point. Since this method does not need the activity of cutting of a sample, polishing, grinding, etc. for sample preparation, a carbonaceous quantum is comparatively possible for it in a short time. Therefore, thermal-analysis carbon assay is suitable for manufacturing process management or quality control analysis.

[0005] as the analytical method artificers excelled [ analytical method ] in high sensitivity about the sulfur and the determination-of-phosphorus method in a metal sample at quick nature -- "the phosphorus in a metal sample, sulphuric analytical method and its equipment" (JP,5-10938,A), and "the phosphorus of the minute amount in a metal sample, sulphuric analytical method and its equipment" (JP,5-34291,A) -- "the sulfur in a metal sample, the coincidence analytical method of phosphorus, and its equipment" (JP,6-186221,A) were proposed further. By these methods, the test paper electrophotometry (whenever [ reflected light ] measuring method) which can detect sulfur and the hydride gas of phosphorus to high sensitivity as a gas analyser is adopted. That is, the sulfur and phosphorus in a sample are generated as hydride gas by the reaction with the acid which has electrolysis or reducing power, and they are the test paper for H<sub>2</sub>S detection, and PH<sub>3</sub> about this generating gas. The test paper for detection is made to carry out sequential contact, that coloring reinforcement is measured and the quantum of sulfur and the phosphorus is carried out. By this method, they are ppm. It became possible to carry out the quantum of the sulfur and phosphorus to level quickly.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Conventionally, a quantum, and the sulfur and the determination of phosphorus by test paper electrophotometry of the carbon by thermal analysis were performed at the independent production process, respectively. Moreover, the disk-like solid sample had

to be prepared in test paper electrophotometry. Therefore, carbon, sulfur, and in order to carry out determination-of-phosphorus analysis, many activities and long time amount were required.

[0007] This invention tends to offer the analytical method which can carry out the quantum of the carbon, sulfur, and phosphorus in a metal sample efficiently in a short time, and its equipment.

[0008]

[Means for Solving the Problem] Analytical method of carbon in a metal sample of the 1st invention, sulfur, and phosphorus measures aging of temperature about molten metal extracted in a fire-resistant container, and carries out the quantum of the carbon in molten metal based on the congealing point for which it asked from aging of temperature. Then, an acid of reducibility is supplied to a surface coagulation side of molten metal, hydride gas is generated, hydride gas is conveyed to hydride gasometry equipment by carrier gas, and they are the test paper for H<sub>2</sub>S detection, and PH<sub>3</sub> about said hydride gas with hydride gasometry equipment. Make the test paper for detection contact, the test paper is made to color, the coloring reinforcement is measured, and the quantum of sulfur and phosphorus in a metal sample is carried out.

[0009] Analytical method of carbon in a metal sample of the 2nd invention, sulfur, and phosphorus measures aging of temperature about molten metal extracted in a fire-resistant container, and carries out the quantum of the carbon in molten metal based on the congealing point for which it asked from aging of temperature. Then, the electrolytic solution is supplied to a surface coagulation side of molten metal, a surface coagulation side is electrolyzed, hydride gas is generated, hydride gas is conveyed to hydride gasometry equipment with carrier gas, and they are the test paper for H<sub>2</sub>S detection, and PH<sub>3</sub> about said hydride gas with hydride gasometry equipment. The test paper for detection is made to carry out sequential contact, the test paper is made to color, the coloring reinforcement is measured, and the quantum of sulfur and phosphorus in a metal sample is carried out.

[0010] In order to carry out the quantum of the carbon from aging of temperature of molten metal, based on thermometry data, it asks by computer for measurement. To a computer for measurement, a carbon quantum program is saved beforehand.

[0011] When the surface section of molten metal solidifies and temperature of the surface section falls at 100 degrees C or less, sulfur and determination-of-phosphorus analysis are started. In order to shorten analysis time amount, after carbonaceous quantitative analysis is completed, it is desirable to cool a fire-resistant container compulsorily with water cooling or air cooling immediately. Considering hydride gas as a reducibility acid of a generating \*\*\*\* sake, a hydrochloric acid is suitable, and a hydrochloric acid or a hydrochloric-acid + sulfuric acid is suitable as the electrolytic solution. An argon, helium, or nitrogen gas is used as carrier gas.

[0012] The test paper for H<sub>2</sub>S detection, and PH<sub>3</sub> The test paper for detection is H<sub>2</sub>S and PH<sub>3</sub>, respectively. A commercial item which became the shape of a tape with a width of face of about 2cm to which it reacted chemically and impregnation of a reagent which colors, for example, lead acetate, and the silver nitrate was carried out can be used. A travel speed of the test paper is suitably adjusted according to the amount of generation of gas, and if it is continuous measurement and they are 1 - 10 cm/min and intermittent transit, 10 - 60 seconds / 1 measurement degree is suitable for it. Both the test papers are 100 ppm, respectively. H<sub>2</sub>S of a minute amount below a degree, and PH<sub>3</sub> If it becomes, the whole quantity is detectable.

[0013] These gas conveyed by hydride gasometry equipment passes the test paper for H<sub>2</sub>S detection first. 100 ppm If a minute amount below a degree H<sub>2</sub>S Becomes, the whole quantity will react with a reagent by which impregnation was carried out to the test paper for H<sub>2</sub>S detection, and will be consumed.



## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] Measure aging of temperature about molten metal extracted in a fire-resistant container, and the quantum of the carbon in molten metal is carried out based on the congealing point for which it asked from aging of temperature. Supply an acid of reducibility to a surface coagulation side of molten metal succeedingly, and hydride gas is generated. Hydride gas is conveyed to hydride gasometry equipment by carrier gas. They are the test paper for H<sub>2</sub> S detection, and PH<sub>3</sub> about said hydride gas with hydride gasometry equipment. Carbon in a metal sample characterized by making the test paper for detection carry out sequential contact, making the test paper color, measuring the coloring reinforcement, and carrying out the quantum of sulfur and phosphorus in a metal sample, sulfur, and analytical method of phosphorus.

[Claim 2] Measure aging of temperature about molten metal extracted in a fire-resistant container, and the quantum of the carbon in molten metal is carried out based on the congealing point for which it asked from aging of temperature. Supply the electrolytic solution to a surface coagulation side of molten metal succeedingly, electrolyze a surface coagulation side, and hydride gas is generated. Hydride gas is conveyed to hydride gasometry equipment by carrier gas. They are the test paper for H<sub>2</sub> S detection, and PH<sub>3</sub> about said hydride gas with hydride gasometry equipment. Carbon in a metal sample characterized by making the test paper for detection carry out sequential contact, making the test paper color, measuring the coloring reinforcement, and carrying out the quantum of sulfur and phosphorus in a metal sample, sulfur, and analytical method of phosphorus.

[Claim 3] The inside of an activated carbon column maintained at constant temperature after contacting hydride gas to the test paper for H<sub>2</sub> S detection is passed, and it is AsH<sub>3</sub> in hydride gas. It removes and, subsequently is PH<sub>3</sub>. Carbon in a metal sample according to claim 1 or 2 contacted to the test paper for detection, sulfur, and analytical method of phosphorus.

[Claim 4] Equipment which is characterized by providing the following and which enforces analytical method according to claim 1 A glass hydride gas-sampling pipe by which it was laid in top opening of a fire-resistant container, was immersed in molten metal in an acid supply branch pipe, and an outlet side was connected to hydride gasometry equipment while having a fire-resistant container water cooler attached in a fire-resistant container removable An acid feeder and a carrier gas feeder which were connected to an entrance side of a hydride gas-sampling pipe

[Claim 5] Equipment which is characterized by providing the following and which enforces analytical method according to claim 2 An electrolysis cell which is laid in a surface coagulation side and forms an electrolysis room and by which an outlet side was connected to hydride gasometry equipment while having a fire-resistant container water cooler attached in a fire-resistant container removable An electrode arranged at a crowning and a pars basilaris ossis occipitalis of an electrolysis cell, respectively Constant potential and electrolysis-with-constant-current equipment linked to it, an electrolytic-solution feeder further connected to an electrolysis cell entrance side, respectively, and a carrier gas feeder

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is equipment configuration drawing showing an example of the analysis apparatus which enforces analytical method of the 1st invention.

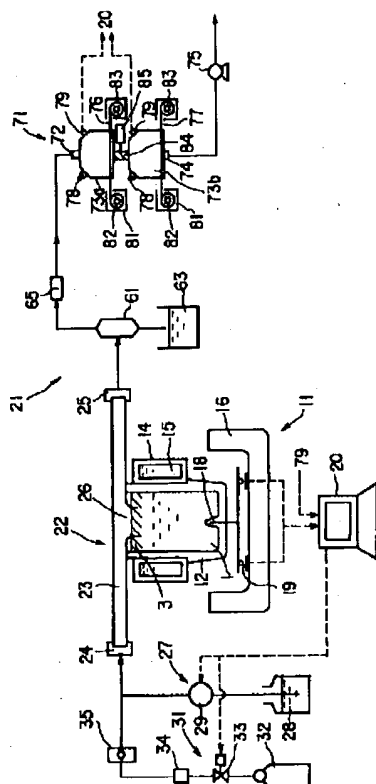
[Drawing 2] It is equipment configuration drawing showing an example of the analysis apparatus which enforces analytical method of the 2nd invention.

[Description of Notations]

- 1 Molten Metal
- 3 Coagulation Layer
- 11 Carbon Analysis Apparatus
- 12 Fire-resistant Container
- 14 Water Cooler
- 18 Thermocouple
- 20 Computer for Measurement
- 22 Hydride Gas Generator
- 23 Hydride Gas-Sampling Pipe
- 26 Acid Supply Branch Pipe
- 27 Acid Feeder
- 31 Carrier Gas Feeder
- 41 Hydride Gas Generator
- 42 Electrolysis Cell
- 48 Electrode
- 50 Electrode
- 52 Constant Voltage and Constant Current Power Supply
- 61 Vapor-Liquid-Separation Equipment
- 65 Line Filter
- 71 Sulfur and Phosphorus Quantitative Analyzing Instrument
- 73a H<sub>2</sub> S gas contact room
- 73b H<sub>3</sub> P gas contact room
- 76 Test Paper for H<sub>2</sub> S Detection
- 77 PH<sub>3</sub> Test Paper for Detection
- 78 Exposure Lamp
- 79 Photodiode
- 84 Activated Carbon Column

---

[Translation done.]

Drawing selection **Representative drawing** 

[Translation done.]